Einwirkung des Ψ-Cumylhydrazins
auf
Zuckerarten, Ketone und Aldehyde.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 7. April 1894

VON

Frederick Rose
aus Gateshead-on-Tyne.

OPPONENTEN:

Hr. Cand. phil. H. Robinson.
- Dr. phil. K. Stephan.
- Prof. Dr. Mylius.

BERLIN.
Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).
Linienstrasse 158.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0212

Einleitung.

Fast keine Körperklasse ist in der Chemie einer so vielfachen Anwendung fähig wie die Hydrazinverbindungen. Sowohl für die Synthese von vielen organischen Verbindungen als auch für die analytische Erkennung ganzer Körperklassen sind dieselben von hervorragender Wichtigkeit.

Um die Anwendung der Hydrazine in synthetischer Beziehung zu veranschaulichen, mögen folgende Beispiele angeführt werden:

Durch Condensation mit β-Diketonen ist man zu Derivaten des Pyrazols[1]) gelangt:

$$\underset{\text{Benzoylaceton}}{C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . CH_3} + C_6H_5 . NH . NH_2 =$$

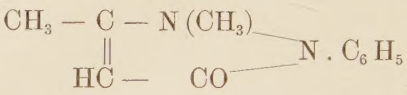
$$C_6H_5 . C \begin{cases} CH = C . CH_3 \\ \qquad\quad | \\ N - C . C_6H_5 \end{cases} + 2\,H_2O$$

Diphenylmethylpyrazol.

Durch ähnliche Condensation mit β-Ketonsäuren erhält man Pyrazolonderivate, von denen namentlich

[1]) Ber. XVIII, 2135.

das von Phenylhydrazin sich ableitende Antipyrin[2])



eine grosse praktische Bedeutung erlangt hat.

Ferner entstehen aus β-Alkylphenylthydrazinen durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in alkoholischer oder ätherischer Lösung die sog. Tetrazone:

$$2\,C_6H_5 . N(CH_3)NH_2 + O_2 =$$
$$C_6H_5 N(CH_3) N = N(CH_3) N C_6H_5 + 2\,H_2O$$

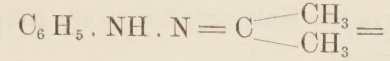
Diphenyldimethyltetrazon.

Von besonderer Bedeutung ist die Synthese von Indolderivaten durch Condensation der Verbindungen des Phenylhydrazins mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren durch Erhitzen mit Salzsäure oder Zinkchlorid, eine Reaction die im Jahre 1886 von Emil Fischer[3]) entdeckt wurde. Sie besteht darin, dass man die Verbindungen der primären und secundären aromatischen Hydrazine mit der Mehrzahl der Aldehyde und mit allen gesättigten Ketonen und Ketonsäuren, welche neben dem Carbonyl ein Methyl oder Methylen enthalten, zusammen mit Chlorzink bei hoher Temperatur erhitzt. Die Reaction verläuft stets in dem Sinne, dass der äussere Stickstoff der Hydrazingruppe als Ammoniak abgespalten wird, wobei die Reste zum Indolring zusammentreten. Es wurden so dargestellt:

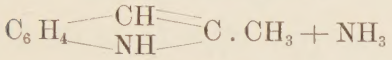
---

[2]) Knorr, Ber. XVI, 2597.
[3]) Fischer, Ann. 236, 116.

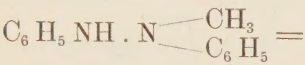
Aus den Ketonen:



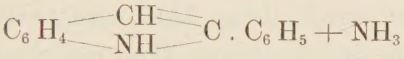
Acetonphenylhydrazin



Methylketol.

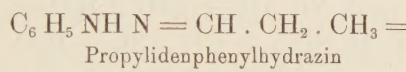


Acetophenonphenylhydrazin

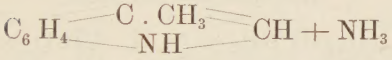


Phenylindol.

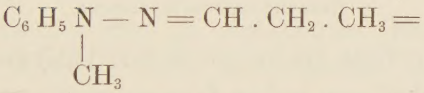
Aus den Aldehyden:



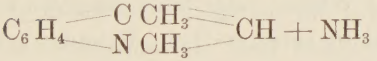
Propylidenphenylhydrazin



Skatol



Propylidenmethylphenylhydrazin

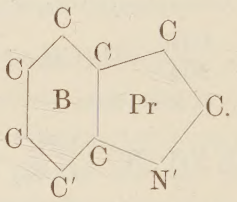


Dimethylindol.

Für die Bezeichnung der zahlreichen Indolderivate machte Fischer im Einvernehmen mit Baeyer folgenden Vorschlag:

Der stickstoffhaltige Ring des Indols, welcher nichts anderes als ein Pyrrolring ist, erhält das Symbol Pr, und die Zählung der Glieder beginnt im Pyrrol-

ring mit dem Stickstoff und im Benzolring mit dem correspondirenden Kohlenstoffatom im Sinne des folgenden Schemas:



Mit den verschiedenen Aldehyden[4]) verbinden sich die primären und secundären Hydrazine im einfachsten Verhältniss gleicher Molecüle unter Austritt von Wasser:

$$C_6H_5NHNH_2 + CH_2 . CHO =$$
$$C_6H_5NHN = CH . CH_3 + H_2O$$

Aethylidenphenylhydrazin

$$C_6H_5NHNH_2 + C_6H_5 . CHO =$$
$$C_6H_5NHN = CH . C_6H_5 + H_2O$$

Benzylidenphenylhydrazine.

Die Producte zeichnen sich zum Theil durch grosse Beständigkeit aus; andere dagegen werden schon durch Kochen mit Wasser oder beim längeren Liegen an der Luft vollständig zersetzt; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure werden viele in Phenylhydrazin und den betreffenden Aldehyd gespalten. Ganz analog verbindet sich das Phenylhydrazin in der Regel schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den verschiedenen Ketonen[5]):

[4]) Fischer, Ann. 190, 134.
[5]) Reisenegger, Ber. XVI, 661.

$$C_6H_5NH\,NH_2 + CH_3 . CO . CH_3 =$$

$$C_6H_5NH\,N = C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + H_2O$$

Acetonphenylhydrazin.

$$C_6H_5NH\,NH_2 + C_6H_5 . CO . CH_3 =$$

$$C_6H_5NH\,N = C\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix} + H_2O$$

Acetophenonphenylhydrazin.

Die entstehenden Producte sind gegen Wasser und Alkalien beständig, werden aber von Säuren unter Aufnahme von Wasser in ihre Componenten zurückverwandelt.

Die weitgehendste Bedeutung jedoch haben die Hydrazine, speciell das Phenylhydrazin, durch ihre Anwendung bei der Abscheidung, Unterscheidung und Isolirung der verschiedenen Zuckerarten gefunden.

Nach Fischer sind die Zuckerarten (Monosaccharide) als Aldehyd- oder Ketonalkohole mit offener Kohlenstoffkette definirt worden.

Lässt man nun Phenylhydrazin hierauf einwirken, so verläuft die Reaction in zwei Phasen[6]). In der Kälte vereinigt sich z. B. die Glucose zu einem Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}N_2O_5$. Derselbe ist das Hydrazon der Glucose und entsteht aus gleichen Molecülen der Componenten nach folgender Gleichung:

---

[6]) Fischer, Ber. XVII, 759; XXI, 821.

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ (CH\ OH)_4 + C_6 H_5 . NH\ NH_2 = \\ | \\ CHO \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ (CH\ OH)_4 \qquad\qquad + H_2 O \\ | \\ CH\ (N_2 H . C_6 H_5) \end{array}$$

Glucosephenylhydrazon.

Die Reaction verläuft also genau so wie bei den gewöhnlichen Ketonen und Aldehyden. Die Hydrazone sind weisse, krystallinische, in den meisten Fällen in Wasser leicht lösliche Verbindungen. Wendet man aber überschüssiges Hydrazin an und erwärmt auf dem Wasserbade, so bleibt die Reaction nicht bei der Bildung der Hydrazone stehen, sondern die der ursprünglichen Carbonylgruppe benachbarte Carbinolgruppe wird oxydirt, wodurch eine neue Carbonylgruppe entsteht, die gleich wieder mit einem weiteren Molecül Phenylhydrazin unter Bildung eines Osazons reagirt:

$$\begin{array}{l} CH_2\ OH \\ | \\ (CH\ OH)_3 \qquad\qquad + C_6 H_5 . NH\ NH_2 = \\ | \\ CH\ OH \\ | \\ CH\ (N_2 H . C_6 H)_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2\ OH \\ | \\ (CH\ OH)_3 \qquad\qquad + H_2 O + H_2 \\ | \\ C\ (N_2 H\ C_6 H_5) \\ | \\ CH\ (N_2 H\ C_6 H_5) \end{array}$$

Phenylglucosazon.

Die Osazone sind gelbgefärbte, krystallinische Verbindungen, die in Wasser fast unlöslich sind und daher aus den verdünntesten Lösungen herausfallen; in Folge dieser Eigenschaft sind sie besonders zur Abscheidung der Zuckerarten aus Lösungen geeignet. Der bei der Bildung der Osazone freiwerdende Wasserstoff wird vom überschüssigen Phenylhydrazin aufgenommen, wobei dasselbe nach folgender Reaction reducirt wird:

$$C_6H_5 . NH\,NH_2 + H_2 = C_6H_5 . NH_2 + NH_3$$

Aus den Hydrazonen kann man durch Spaltung mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur die betreffenden Zuckerarten gewinnen:

$$\begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ (CH\,OH)_4 \\ | \\ CH\,(N_2H . C_6H_5) \end{array} + H_2O + HCl =$$

$$\begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ (CH\,OH)_4 \\ | \\ CH\,O \end{array} + C_6H_5 . NH\,NH_2 . HCl$$

Die Osazone liefern bei der Spaltung mit rauchender Salzsäure, beim kurzen gelinden Erwärmen salzsaures Phenylhydrazin und Osone[7]).

[7]) Fischer, Ber. XXI, 2631; XXII, 37.

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ (CH\,OH)_3 \\ | \\ C\,(N_2\,HC_6\,H_5) \\ | \\ CH\,(N_2\,HC_6\,H_5) \end{array} + 2\,H_2O + 2\,HCl =$$

$$\begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ (CH\,OH)_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,O \end{array} + 2\,C_6H_5\,NH\,NH_2 . HCl.$$

Die Osone gehen bei der Reduction in Ketosen über:

$$\begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ (CH\,OH)_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,O. \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ (CH\,OH)_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\,OH. \end{array}$$

Ich lasse hier eine kurze Uebersicht der bis jetzt aus den Zuckerarten dargestellten Osazone folgen.

Triosen, Tetrosen.

Aus der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung des oxydirten Glycerins erhielten Fischer und Tafel durch Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin und krystallinischem Natriumacetat ein rothbraunes, dickes Oel, welches nach der Reinigung mit Benzol glänzende, langgestreckte Blättchen gab von der Formel

$C_{15}H_{16}N_4O$. Das Glycerosazon schmilzt bei 131° unter Gasentwicklung und ist in heissem Wasser wenig, in Alkohol sehr leicht löslich. Aus dem durch Salpetersäure oxydirten Erythrit erhielten dieselben das Phenylerythrosazon $C_{16}H_{18}N_4O_2$, welches in feinen, gelben Nadeln krystallisirt und bei 166—167° schmilzt. Dasselbe ist in heissem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Die durch Aldolcondensation des Glycolaldehyds entstehende Tetrose liefert ein Osazon von der Formel $C_{16}N_4N_{18}O_2$, welches wahrscheinlich mit dem Phenylerythrosazon identisch ist.

Die aus Phenyltrioxybuttersäurelacton von Fischer und Stewart[8]) gewonnene Phenyltetrose wurde durch das schön krystallisirende Phenylhydrazon charakterisirt. Sehr werthvolle Dienste leistete das Phenylhydrazin bei der Isolirung der von Fischer und Tafel[9]) aus Barythydrat und Bibromakroleïn dargestellten Zuckerarten. Hierbei wurden erhalten:

Das α-Akrosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$, welches schöne Nädelchen bildet, bei 217° schmilzt und dessen Zuckerart, die α-Akrose, mit der ι-Fructose identisch ist; das β-Akrosazon, welches bei 158—159° schmilzt.

Pentosen.

Die l-Arabinose[10]) (gewöhnliche Arabinose) bildet ein bei 157—158° schmelzendes Osazon, dessen alkoholische Lösung bald nach der Auflösung rechts dreht,

[8]) Ber. 25, II, 2559.
[9]) Ber. 20, II, 2568 und 3384.
[10]) Fischer und Piloty, Ber. 24, II, 4221.

nach eintägigem Stehen jedoch inactiv wird. Mit diesem Osazon identisch ist das Osazon der Ribose. Mithin kann man zur Trennung von Arabinose und Ribose die Osazone nicht benutzen. Viel bessere Dienste leistet hier das p-Bromphenylhydrazin, welches die Erkennung von kleinen Mengen Arabinose gestattet. Ueberhaupt ist das Bromphenylhydrazin zur Erkennung einzelner Zuckerarten geeigneter als das Phenylhydrazin; dieses gilt insbesondere für die Arabinose. Dieselbe liefert mit der bromhaltigen Base[11]) ein in kaltem Wasser schwer lösliches Hydrazon, welches leicht zu isoliren und deshalb für diese Zuckerart sehr charakteristisch ist.

Die d-Arabinose ist erst vor kurzer Zeit von Wohl[12]) durch Abbau der d-Glucose über Glucosoxim synthetisch dargestellt worden. Sie bildet unter den Pentosen die einzige, bisher synthetisch hergestellte Verbindung und liefert ein bei 159—160° schmelzendes Osazon. Durch Vermischen gleicher Mengen l- und d-Arabinose erhielt Wohl[13]) die i-Arabinose, deren Osazon bei 163° schmilzt.

Die Xylose (Holzzucker), stereo-isomer mit Arabinose, von Koch[14]) durch Kochen von Holzgummi mit verdünnten Säuren erhalten, liefert mit Phenylhydrazin ein bei 160° schmelzendes Osazon[15]), welches von den Arabinosazonen verschieden ist.

[11]) Michaelis, Inaug.-Dissert. Berlin 1893.
[12]) Ber. 26, I, 735.
[13]) Ber. 26, 742.
[14]) Ber. 20, III, 145.
[15]) Wheeler und Tollens, Ann. 254, 315.

Die Rhamnose (oder Methylpentose, früher irrthümlich Isodulcit genannt) bildet ein bei 180° schmelzendes Osazon von der Formel $C_6H_{10}O_3(N_2H.C_6H_5)_2$. Diese Zuckerart, welche zuerst von Rigand beobachtet und von Hlasiwetz und Pfaundler[16]) in reinem Zustande erhalten wurde, erwies sich nach der Zusammensetzung ihres Osazons nicht als ein sechswerthiger Alkohol, für den sie früher irrthümlich gehalten worden war, sondern als eine Methylpentose von der Formel $CH_3(CHOH)_4.CHO$.

Mit der Rhamnose isomer ist die Fucose, eine von Günther und Tollens[17]) aus Helgoländer Seetang (Fucusarten) dargestellte Zuckerart. Sie besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Rhamnose, unterscheidet sich aber von letzterer durch die viel schwerere Krystallisirbarkeit und durch die Eigenschaften des Osazons und Hydrazons.

Die Chinovose[18]), ebenfalls mit der Rhamnose stereoisomer, liefert ein bei 193—194° schmelzendes Osazon.

Hexosen.

Die d-Glucose[19]) (Dextrose, Traubenzucker) bildet das schwerlösliche, bei 204—205° schmelzende d-Phenylglucosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$, welches auch aus d-Mannose und d-Fructose entsteht und linksdrehend ist.

[16]) Ann. 127, 362.
[17]) Ber. 23, II, 2585; Ann. 271, 87.
[18]) Fischer und Liebermann 26, VI, 2415.
[19]) Fischer, Ber. 20, I, 821.

In der Kälte entsteht das in Wasser leicht lösliche Phenylhydrazon.

Die l-Glucose[20]), aus l-Arabinose mittelst der Cyanhydrinreaction synthetisch erhalten, ist in ihren Hydrazinderivaten der d-Glucose zum Verwechseln ähnlich.

Ihr linksdrehendes Osazon, welches auch aus l-Fructose entsteht, schmilzt bei 204—205°.

Die i-Glucose[21]), welche direct durch Reduction der i-Gluconsäure erhalten wird, liefert ein Osazon vom Schmelzpunkt 217—218°, welches mit dem α-Akrosazon identisch ist.

Die Phenylosazone der l- und d-Galactose haben mit einander die grösste Aehnlichkeit und schmelzen beide bei 192—195°.

Identisch mit dem d-Galactosazon ist das Osazon der Talose. Die i-Galactose liefert ein Osazon vom Schmelzpunkt 206°.

Von allen bisher bekannten Osazonen der natürlichen Hexosen unterscheidet sich das l-Gulosazon[22]) durch seine merkliche Löslichkeit im Wasser; es ähnelt in dieser Beziehung den Osazonen der Arabinose und Xylose. Die d-Gulose[23]) verhält sich gegen Phenylhydrazin ebenso wie die l-Gulose, während die i-Verbindung[24]) ein Osazon bildet, welches fast den gleichen Schmelzpunkt wie l-Gulosazon besitzt, sich

[20]) Fischer, Ber. 23, II, 2618.
[21]) Fischer, Ber. 23, II, 2620.
[22]) Fischer und Stahel, Ber. 24, I, 532.
[23]) Fischer und Piloty, Ber. 24, II, 526.
[24]) Fischer und Curtius, Ber. 25, I, 1030.

vom letzteren aber durch die viel geringere Löslichkeit in heissem Wasser unterscheidet.

Die Rhamnohexose[25]) liefert ein bei 200° unter Zersetzung schmelzendes Osazon, welches in kochendem Alkohol leicht, in Wasser fast unlöslich ist.

Phenylsorbinosazon[26]) scheidet sich bei seiner Bildung als rothes Oel ab, welches beim Abkühlen erstarrt. Es bildet gelbe Nadeln, welche bei 164° ohne Gasentwickelung schmelzen.

Heptosen, Octosen, Nonosen.

Monosaccharide mit mehr als 6 Sauerstoffatomen sind bisher in der Natur noch nicht aufgefunden worden. Man erhält sie auf synthetischem Wege, indem man an die Hexosen Blausäure addirt, verseift und die entstandenen Säuren in Form ihrer Lactone reducirt:

$$\begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ (CH\,OH)_4 \\ | \\ CH\,O \end{array} = \begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ (CH\,OH)_4 \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CN \end{array} = \begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ (CH\,OH)_4 \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CO\,OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ (CH\,OH)_5 \\ | \\ CH\,O \end{array}$$

Auf diese Weise gelangte Fischer von der d-Mannose zur d-Mannoheptose, Mannooctose und Mannononose.

[25]) Fischer und Piloty, 23, I, 3102.
[26]) Fischer, 20, I, 827.

Die d-Mannoheptose[27]) bildet ein bei 200° schmelzendes Osazon von folgender Formel, $C_7H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$, welches in Wasser nahezu unlöslich und selbst in heissem Alkohol schwer löslich ist. Das Osazon der l-Mannoheptose[28]) schmilzt etwas höher, bei 203°, zeigt aber in seinen Löslichkeitsverhältnissen das gleiche Verhalten wie das d-Mannoheptosazon. Sehr schwer ist die Trennung und Unterscheidung der α- und β-Glucoheptosen mittelst ihrer Osazone. Dieselben[29]) schmelzen beide bei 195°, zeigen dieselbe Krystallform, sind in viel siedendem Alkohol löslich und in Wasser und Aether fast unlöslich.

Die Rhamnoheptose[30]) (Methylheptose)

$$CH_3(CHOH)_6CHO$$

bildet ein Osazon von folgender Formel, $C_8H_{14}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$. Charakteristisch für diese Verbindung ist die geringe Löslichkeit in heissem Alkohol, wodurch sie sich von den entsprechenden Derivaten der Rhamnose und Rhamnohexose scharf unterscheidet. Sie schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

Das Rhamnooctosazon schmilzt gegen 216°.

Das Osazon der d-Mannooctose[31]) ist in heissem Wasser und selbst in kochendem Alkohol fast unlöslich. Es besitzt die Formel $C_8H_{14}O_6(N_2HC_6H_5)_2$ und schmilzt bei 223° beim raschen Erhitzen.

[27]) Fischer und Passmore, Ber. 23, II, 2226.
[28]) Stanley Smith, Ann. 272, 186.
[29]) Fischer, Ann. 270, 64.
[30]) Fischer und Piloty, Ber. 23, II, 3102.
[31]) Fischer und Passmore, Ber. 23, II, 2296.

Das Osazon der d-Mannononose bildet schöne, gelbe Nadeln, die in heissem Wasser und Alkohol fast unlöslich sind und gegen 217° unter Zersetzung schmelzen.

Die Mannononose ist dem Traubenzucker so ähnlich, dass sie leicht damit verwechselt werden kann. Sie besitzen beide dieselbe procentuale Zusammensetzung, ungefähr gleiches Drehungsvermögen, ähnlichen Schmelzpunkt und sind gährungsfähig. Die Hydrazinprobe ist von der grössten Wichtigkeit zur Unterscheidung dieser beiden Zuckerarten. Das Osazon ist in heissem Wasser und Alkohol fast unlöslich und schmilzt unter Zersetzung bei 217°.

Das Osazon der α-Glucooctose[32]) $C_8H_{14}O_6(N_2H.C_6H_5)_2$ fällt beim Erhitzen als feste, gelbe Krystallmasse aus. In Wasser fast unlöslich, löslich in heissem Methyl- oder Aethylalkohol; schmilzt unter Zersetzung bei 210—212°.

Sehr charakteristisch ist das Osazon der Glucononose, $C_9H_{16}O_7(N_2HC_6H_5)_2$, da es sich bedeutend langsamer als bei den anderen Zuckerarten bildet. Selbst nach einigen Stunden ist die Ausbeute nur gering.

Hydrazide.

Die Phenylhydrazide[33]) entstehen bekanntlich gerade so wie die Amide durch Einwirkung der Base auf die Chloride, Anhydride und Ester der organischen Säuren, sowie durch blosses Erhitzen der freien Säuren mit Phenylhydrazin[34]). Die Hydrazidbildung bei den

[32]) Fischer, Ann. 270, 64.
[33]) Fischer, Ann. 190, 125.
[34]) Fischer und Passmore, Ber. 22, II, 2728.

mit Sauerstoff stark beladenen Oxysäuren der Zuckergruppe erfolgt im Allgemeinen in wässeriger Lösung sehr leicht. Die Producte sind in kaltem Wasser schwer löslich, lassen sich leicht durch Krystallisation reinigen und können ebenso leicht durch Kochen mit Barytwasser in die betreffenden Säuren zurückverwandelt werden. Sie bilden deshalb ein vortreffliches Mittel, um jene häufig schwer erkennbaren Verbindungen aus wässeriger Lösung abzuscheiden. Sie sind in der Regel leicht analysenrein zu erhalten und können deshalb für die Feststellung der Formel der betreffenden Säuren benutzt werden, sind aber weniger für die Unterscheidung der zahlreichen Isomeren geeignet, da sie in Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt grosse Aehnlichkeit mit einander haben. Von den Hydrazonen können sie leicht unterschieden werden. Im Gegensatz zu den letzteren geben sie nämlich alle die von Bülow[35]) zuerst beobachtete, rothviolette Färbung mit concentrirter Schwefelsäure und einem Tropfen Eisenchloridlösung. Ferner werden sie sehr leicht durch Alkalien oder Barytwasser unter Freiwerden von Hydrazin gespalten. Bei ihrer Darstellung versetzt man die nicht zu verdünnte Lösung des Lactons oder der Säure mit einem mässigen Ueberschuss des Hydrazins, gelöst in der gleichen Menge 50%iger Essigsäure und erwärmt auf dem Wasserbade. Die Abscheidung erfolgt schon in der Wärme, gewöhnlich aber beim Erkalten.

[35]) Ann. 236, 195.

Experimenteller Theil.

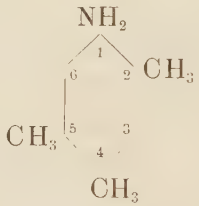
Auf Veranlassung des Herrn Prof. Emil Fischer habe ich in vorliegender Arbeit die Einwirkung des ψ-Cumylhydrazins auf einige Zuckerarten, Ketone und Aldehyde untersucht, um zu prüfen, ob die so erhaltenen Derivate in dem einen oder in dem anderen Falle sich besser als die des Phenylhydrazins zur Charakterisirung der oben erwähnten Körperklassen eignen. Im Anschluss daran habe ich aus den Ketonderivaten einige Indole dargestellt.

Bevor ich auf die von mir gemachten Beobachtungen näher eingehe, sei es mir gestattet, die Bildung des ψ-Cumidins sowie die Darstellung des Ausgangsmaterials kurz zu beschreiben.

Das ψ-Cumidin ist zuerst von Schaper[1]) im Jahre 1867 durch Reduction des krystallisirten Mononitro-ψ-Cumols dargestellt worden. Später gewann A. W. v. Hofmann[2]) aus dem nach seinem Methylirungsverfahren[3]) durch Erhitzen von Xylidinchlorhydrat mit Methylalkohol unter Druck erhaltenen Basengemisch

[1]) Zeitschrift für Chemie 1867, 13.
[2]) Ber. XV, 2895.
[3]) Ber. IV, 742.

ein dreifach methylirtes Anilin, welches er seiner mit dem Schaper'schen Cumidin übereinstimmenden Eigenschaften wegen für identisch mit letzterem erklärte. Zu demselben Resultat gelangten Liebermann und v. Kostanecki[4]) bei der Untersuchung einiger durch Vereinigung von Diazoverbindungen mit diesem Cumidin und dem davon derivirenden Cumenol entstehender Farbstoffe. Hierbei stellten sie folgende Constitution der Base fest:



Dieser Schluss wurde von Haller[5]), der auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebermann diese Versuche ausführte, bestätigt.

Die Identität des technisch gewonnenen Cumidins mit dem Schaper'schen Cumidin wurde ferner von Haller experimentell bewiesen durch vergleichende Versuche einerseits mit dem technischen Cumidin, andererseits mit der aus krystallisirten Mononitro-ψ-cumol erhaltenen Schaper'schen Base. In Bezug auf den Schmelzpunkt, das äussere Aussehen, das Krystallisiren aus Lösungen und zumal in den Salzen zeigten beide Körper vollständige Uebereinstimmung.

[4]) Ber. XVII, 882 u. 885.

[5]) Ber. XVII, 1887; XVIII, 89 u. 706. Auch Haller, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B., 1886.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das von mir zur Darstellung des Ausgangsmaterials vorliegender Arbeit benutzte krystallinische Cumidin wird in der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation aus dem bei der Hofmann'schen Reaction gewonnenen Basengemenge durch ein patentirtes, auf der Schwerlöslichkeit des Nitrats begründetes Verfahren, isolirt. Es stellt im rohen Zustande grosse, fettige, durch Verunreinigungen röthlich-bräunlich gefärbte, zum Theil krystallinische Klumpen dar, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Zur Reinigung wurde die Masse zuerst gut abgepresst und darauf in der gleichen Gewichtsmenge warmen Alkohols gelöst und filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirte ein grosser Theil der Base vom Schmelzpunkt 62°. Zur Verarbeitung auf Hydrazin genügte dieser Grad von Reinheit vollständig; man kann sogar das rohe Cumidin hierzu benutzen, doch lässt sich das Diazotiren mit dem einmal umkrystallisirten Körper reinlicher bewerkstelligen. Zur vollständigen Reinigung des Rohproductes muss es jedoch mehrmals aus Alkohol, eventuell unter Zusatz von wenig Thierkohle, umkrystallisirt werden, wobei man den Körper in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 66—67° erhält.

Die Umwandlung des ψ-Cumidins in ψ-Cumylhydrazin wurde gemäss der Vorschrift von S. Haller[6])

[6]) Ber. XVIII, 89.

nach der von Fischer[7]) angegebenen Methode ausgeführt.

Das salzsaure Salz des Cumidins wurde bei guter Abkühlung mit einer concentrirten Lösung von Natriumnitrat diazotirt und die Diazo-ψ-cumolchloridlösung sofort in eine kalte, gesättigte Natriumsulfitlösung, ebenfalls bei guter Abkühlung, nach und nach eingetragen. Hierbei schied sich das diazo-ψ-cumolschwefligsaure Natrium als dichte, hellgelbe, krystallinische Masse aus. Durch Reduction mit Essigsäure und Zink wurde dieses Salz in ψ-cumylhydrazinschwefligsaures Natron übergeführt, dessen heiss filtrirte Lösung beim Abkühlen den grössten Theil des gelösten Salzes ausschied. Dieses von der Mutterlauge abfiltrirte Salz wurde nun in Wasser gelöst und mit concentrirter Salzsäure behandelt, wobei sich allmählich das salzsaure ψ-Cumylhydrazin in gelblichen Nadeln ausschied. Aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt und mit Alkohol und Aether gewaschen, bildet es rein weisse Blättchen, die sich aber bald gelblich färben.

Um die freie Base zu erhalten, wird das in Wasser suspendirte salzsaure Salz mit Alkalien versetzt, wobei sich das freie Hydrazin als weisse, krystallinische Masse ausscheidet.

Die Angaben Haller's über die Darstellungsweise und die Eigenschaften des erhaltenen Hydrazins bestätigten sich. Insbesondere bemerkenswerth ist seine

[7]) Ann. 190, 67.

Angabe, dass das aus dem salzsauren Salz durch Alkalien abgeschiedene und sofort getrocknete Hydrazin haltbarer ist, als das aus dem Aetherauszug gewonnene. Löst man die Krystallmasse in Aether und verdunstet die ätherische Lösung im Vacuum, so erhält man die Base in prächtigen, zolllangen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 120—121°. Die so erhaltene Substanz ist jedoch sehr unbeständig; schon nach wenigen Minuten fängt sie an sich röthlich zu färben und verwandelt sich nach einer Stunde vollständig in eine rothbraune Schmiere.

Die filtrirte, mit Wasser ausgewaschene und auf Porzellan getrocknete Substanz dagegen hält sich ungefähr 4—5 Stunden in verhältnissmässig reinem Zustande, verwandelt sich dann aber ebenfalls in eine rothe Schmiere. Sie besitzt ferner den Vortheil, dass sie sich in warmer 50% Essigsäure glatt löst, während die aus Aether umkrystallisirte Base beim Auflösen in demselben Lösungsmittel stets mehr oder minder grosse Mengen eines rothen Oeles ausscheidet, welches die Reindarstellung der betreffenden Präparate mitunter stark beeinträchtigt.

Mit Wasser versetzt, hält sich die Base mehrere Tage lang in verhältnissmässig reinem Zustande, wobei nur die oberste, der Luft am nächsten gelegene Schicht theilweise zersetzt wird.

Einwirkung auf Pentosen und Hexosen.

Die Einwirkung des ψ-Cumylhydrazins auf Pentosen und Hexosen verläuft in jeder Beziehung analog der Einwirkung des Phenylhydrazins. Es wurden Verbindungen des ψ-Cumylhydrazins mit Arabinose, Glucose, Galactose und Mannose untersucht. Sie entstehen ebenso leicht, stehen aber in Bezug auf ihre Krystallisationsfähigkeit hinter denen des Phenylhydrazins zurück. Sie zeigen in ihren Löslichkeitsverhältnissen keinen durchgreifenden Unterschied von den entsprechenden Phenylhydrazinderivaten und schmelzen unter denselben Erscheinungen.

Beim Liegen an der Luft werden die Hydrazone mit Ausnahme von Mannose-ψ-cumylhydrazon allmählich unter Braunfärbung zersetzt. Von der Glucose kann kein Hydrazon erhalten werden, da beim Stehen in der Kälte das Osazon sich bildet. Der Hauptunterschied wurde bei der Galactose gefunden, deren Hydrazon in heissem Wasser viel schwerer löslich ist, und deren Osazon sich viel schwerer bildet, als die entsprechenden Derivate des Phenylhydrazins.

Pentosen.

Arabinose-ψ-cumylhydrazon

$C_5 H_{10} O_4 [N_2 HC_6 H_2 (CH_3)_3]$.

3 g Arabinose werden in möglichst wenig Wasser heiss gelöst und nach dem Erkalten mit 3 g Hydrazin, gelöst in 3 g Essigsäure, und wenig Wasser versetzt.

Schon nach wenigen Minuten erstarrt das Gemisch zu einem weissen, krystallinischen Brei. Nach 12 stündigem Stehen wurde die Masse mit Aether zerrieben, mit wenig kaltem Wasser und kaltem Alkohol ausgewaschen und aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 4,3 g.

Zur Analyse wurde der Körper im Vacuum getrocknet:

0,1485 g Subst. gaben 0,324 g CO_2 u. 0,1033 g H_2O.

0,1535 g Subst. gaben bei 27° und 767 mm Druck 13,75 ccm Stickstoff.

	Theorie	Versuch
C_{14}	= 168 = 59,58 %	59,50
H_{22}	= 22 = 7,80 %	7,73
N_2	= 28 = 9,93 %	9,98.
O_4	= 64 = 22,69 %	

Kleine, weisse Prismen, die sich beim Liegen an der Luft röthlich färben, und sich allmählich zersetzen. Sintert bei 150° und schmilzt bei 153—154° unter Gasentwickelung zu einer rothbraunen Flüssigkeit. In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem Alkohol. Unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol.

ψ-Cumylarabinosazon

$C_5H_8O_3[N_2HC_6H_2(CH_3)_3]$.

3 g Base, 3 g Essigsäure, 3 g Arabinose und 30 g Wasser werden ungefähr eine Stunde bei mässiger Temperatur auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von prachtvollen,

goldgelben, schimmernden Krystallen. Bei zu starkem Erhitzen auf dem Wasserbade nehmen dieselben zum Theil eine grünliche bis braunschwarze Farbe an, und es entsteht ein dunkles Oel, welches beim Erkalten erstarrt. Es empfiehlt sich daher, die Temperatur des Wasserbades bei ungefähr 60° zu halten. Nach zu langem Erwärmen tritt jedoch sogar bei dieser Temperatur eine theilweise Zersetzung ein.

An diesem Präparat lässt sich sehr schön der Uebergang des Hydrazons in Osazon beobachten.

Lässt man nämlich zuerst in der Kälte das Hydrazon sich ausscheiden, so erstarrt der ganze Inhalt des Kölbchens zu einem dicken, weissen Brei. Erwärmt man nun auf dem Wasserbade, so färbt sich die Masse schwach, dann tief citronengelb und geht nach und nach in Lösung, worauf dann die obenerwähnten goldgelben Krystalle sich ausscheiden. Nach Beendigung der Reaction werden die Krystalle auf der Saugpumpe heiss filtrirt, mit kaltem Wasser und wenig verdünntem Alkohol ausgewaschen und aus 50%igem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug die Hälfte der angewandten Base.

Beim weiteren Erwärmen lieferte die Mutterlauge kein brauchbares Präparat mehr und färbte sich braunschwarz. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2241 g Substanz lieferten 0,5493 g CO_2 und 0,1606 g H_2O.

0,2176 g Substanz lieferten bei 18° und 757 mm Druck 25,4 ccm Stickstoff.

	Theorie	Versuch
C_{23}	= 276 = 66,99 %	66,85 %
H_{32}	= 32 = 7,77 %	7,96 %
N_4	= 56 = 13,59 %	13,43 %.
O_3	= 48 = 11,65 %	

Goldgelbe Blättchen, die sich beim Liegen an der Luft etwas dunkel färben. Sintert gegen 160° und schmilzt bei 164° unter Gasentwickelung zu einer rothen Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform; unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin. In viel heissem Benzol ein wenig löslich.

Hexosen.

Der Versuch, Glucose-ψ-cumylhydrazon darzustellen, gelang nicht. Beim Zusammenbringen von Glucose und der Base in der Kälte fand nach einer Stunde die Bildung von kleinen Mengen eines gelben Körpers statt. Beim weiteren Stehen erhielt man eine dicke, gelbe Gallerte, aus der ein gelber krystallinischer Körper gewonnen wurde, der durch seinen Schmelzpunkt sowohl, wie durch seine Löslichkeitsverhältnisse sich als identisch mit dem im Folgenden beschriebenen ψ-Cumylglucosazon erwies.

ψ-Cumylglucosazon

$C_6 H_{10} O_4 [N_2 H \cdot C_6 H_2 (C H_3)_3]$.

5 g Traubenzucker, 5 g Base, 5 g Essigsäure (50%) und 50 g Wasser werden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei zunächst eine gelbliche Lösung entsteht. Nach ungefähr 10 Minuten fängt die Abscheidung eines gelben, krystallinischen Körpers an.

Nach einer Stunde filtrirt man die Krystallmasse heiss auf der Saugpumpe, wäscht mit kaltem Alkohol gut aus und krystallisirt aus viel heissem Alkohol um. Beim weiteren Erwärmen der Mutterlauge wurde nichts mehr von dem Körper erhalten; die Ausbeute betrug etwas weniger als die angewandte Base.

Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt:

$$\begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ (CH\,OH)_3 \\ | \qquad\qquad + [C_6\,H_2\,(CH_3)_3\,NH\,NH_2]_2 \\ CH\,OH \\ | \\ CH\,O \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ (CH\,OH)_3 \\ | \\ C\,(N_2\,HC_6\,H_2\,(CH_3)_3) + 2\,H_2\,O + H_2 \\ | \\ CH\,[N_2\,HC_6\,H_2\,(CH_3)]_3 \end{array}$$

ψ-Cumylglucosazon.

Zur Analyse wurde der Körper bei 100° getrocknet; beim längeren Trocknen bräunt er sich allmählich.

0,2534 g Subst. gaben 0,604 g CO_2 u. 0,179 g H_2O.

0,1065 g Subst. gaben bei 19° und 746 mm Druck 11,85 ccm Stickstoff.

	Theorie	Versuch
C_{24}	= 288 = 65,16 %	65,00 %
H_{34}	= 34 = 7,69 %	7,85 %
N_4	= 56 = 12,67 %	12,55 %.
O_4	= 64 = 14,48 %	

Aus viel heissem Alkohol erhält man den Körper in hellgelben Nädelchen, welche rasch erhitzt bei 188° sintern und bei 195—196° unter totaler Zersetzung, starker Gasentwickelung und Bildung von Kohle schmelzen. In Wasser, Aether, Benzol und Ligroin unlöslich; löslich in viel heissem Alkohol.

Dasselbe Osazon wie die Glucose liefert die Mannose.

Galactose-ψ-cumylhydrazon

$C_6H_{12}O_5[N_2HC_6H_2(CH_3)_3]$.

3 g Galactose werden in 3 g Wasser heiss gelöst, und nach dem Erkalten 3 g Base, gelöst in 3 g Essigsäure (50 %) und möglichst wenig Wasser hinzugefügt. Die Flüssigkeit erstarrt nach und nach zu einem dicken, weissen, krystallinischen Brei. Nach 12stündigem Stehen wurde die Masse mit Aether ausgelaugt, wobei man am zweckmässigsten die ganze teigige Masse mit Aether zerreibt.

Mit kaltem Wasser und wenig verdünntem, kalten Alkohol gewaschen und aus heissem, verdünnten Alkohol unter Zusatz von wenig Thierkohle umkrystallisirt, erhält man den Körper in feinen, glänzenden Nadeln. Die Ausbeute betrug 4 g. Zur Analyse wurde der Körper im Vacuum getrocknet:

0,1831 g Subst. gaben 0,3872 g CO_2 und 0,1305 g H^2O. 0,1138 g Subst. gaben bei 19° und 762 mm Druck 8,7 ccm Stickstoff.

	Theorie	Versuch
C_{15}	= 180 = 57,69 %	57,67 %
H_{24}	= 24 = 7,69 %	7,92 %
N_2	= 28 = 8,98 %	8,81 %.
O_5	= 80 = 25,64 %	

Feine, weisse, seidenglänzende Nädelchen, die sich beim längerrn Stehen an der Luft braun färben und zersetzen. Schmelzpunkt 181—182° unter starker Gasentwickelung und Aufblähung. In kaltem Wasser und kaltem Alkkohol sehr schwer löslich; in heissem Wasser schwer löslich, leichter in heissem Alkohol. In Aether unlöslich.

ψ-Cumylgalactosazon

$C_6 H_{10} O_4 [N_2 H . C_6 H_2 (CH_3)_3]$.

Die Bildung dieses Körpers erfolgt entschieden schwerer als bei den vorhergehenden. Erwärmt man nämlich ein Gemisch von 2 g Base, 2 g Essigsäure (50 %), 2 g Galactose und 20 g Wasser auf dem Wasserbade, so erstarrt nach ungefähr 10 Minuten der Inhalt des Gefässes zu einer gelblichweissen Krystallmasse des Hydrazons $C_6 H_{12} O_5 [N_2 HC_6 H_2 (CH_3)_3]$, welches sich in heissem Wasser sehr schwer löst. Beim weiteren Erwärmen wird die Krystallmasse durch Bildung des Osazons allmählich gelb. Erst nach $3^1/_2$-stündigem Erwärmen ist die Umwandlung des Hydrazons in Osazon zu Ende. Beim Zusatz von mehr Wasser, um das Hydrazon in Lösung zu bringen, geht die Reaction schneller vor sich.

Wendet man gleich am Anfang mehr Wasser an

und erhitzt stärker auf dem Wasserbade, so erhält man das Galactosazon schneller und ohne Auftreten des Hydrazons als Zwischenproduct. Doch wird hierbei durch das stärkere Erhitzen sowohl die Schönheit der Krystalle wie auch die Ausbeute beeinträchtigt.

Die Mutterlauge lieferte beim weiteren Erwärmen kein brauchbares Product mehr, die Ausbeute betrug etwa ein Drittel weniger, als die angewandte Base. Zur Analyse wurde der Körper aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet:

0,1025 g Subst. gaben 0,2447 g CO_2 und 0,0734 g H_2O.

0,1645 g Subst. gaben bei 28° und 757 mm Druck 18,8 ccm Stickstoff.

	Theorie	Versuch
C_{24}	= 288 = 65,16 %	65,11 %
H_{34}	= 34 = 7,69 %	7,96 %
N_4	= 56 = 12,67 %	12,49 %.
O_4	= 64 = 14,48 %	

Sintert bei 199° und schmilzt bei 194—195° unter starker Gasentwickelung und Aufblähung zu einer braunrothen Flüssigkeit.

In kaltem Alkohol sehr schwer löslich, in heissem Alkohol leicht löslich. Krystallisirt hieraus in feinen, gelben Nädelchen.

Mannose ψ-cumylhydrazon,

$C_6H_{12}O_5[N_2HC_6H_2(CH_3)_3]$.

3 g Mannose werden in 2 g Wasser heiss gelöst und nach dem Erkalten 3 g Base, gelöst in 3 g Essig-

säure (50 %) und wenig Wasser hinzugefügt. Das Gemisch erstarrt bald zu einem weissen, krystallinischen Brei. Nach 12stündigem Stehen wurde die Masse mit Aether zerrieben, mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und aus 50 % Alkohol unter Zusatz von wenig Thierkohle umkrystallisirt.

Die Ausbeute betrug 4,5 g. Für die Analyse wurde die Substanz längere Zeit im Vacuum getrocknet.

0,1616 g Subst. lieferten 0,342 g CO_2 und 0,1155 g H_2O.

0,21 g Subst. gaben bei 21° und 762 mm Druck 16,7 ccm Stickstoff.

	Theorie	Versuch
C_{15}	= 180 = 57,69 %	57,72 %
H_{24}	= 24 = 7,69 %	7,94 %
N_2	= 28 = 8,98 %	9,08 %.
O_5	= 80 = 25,64 %	

Schöne, wohlausgebildete, weisse Blättchen die sich an der Luft unverändert halten und bei 183—184° unter starker Gasentwickelung und Aufblähung zu einer braunschwarzen Flüssigkeit schmelzen. In kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, in heissem Wasser und Alkohol ziemlich löslich; unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol.

Einwirkung auf Carbonsäuren der Zuckerarten.

Die beiden hier untersuchten Verbindungen der Gluconsäure und Rhamnosecarbonsäure mit ψ-Cumylhydrazin entstehen ganz analog den entsprechenden

Phenylhydraziden und zeigen in Bezug auf Bildung, Eigenschaften und Verhalten keinen wesentlichen Unterschied von denselben. Wegen seiner sehr schweren Löslichkeit in heissem Wasser eignet sich das Rhamnosecarbonsäure-ψ-Cumylhydrazid sehr gut zur Abscheidung der Säure aus wässerigen Lösungen.

Gluconsäure-ψ-cumylhydrazid

$C_6H_{11}O_6[N_2H_2 . C_6H_2(CH_3)_3]$.

5 g gluconsaurer Kalk, 5 g Base, 8 g Essigsäure (50 %) und 50 g Wasser wurden $^3/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen schied sich das Hydrazid als schwach gelb gefärbte Masse ab. Die Mutterlauge wurde weitere 3 Stunden erwärmt, worauf sich noch eine beträchtliche Menge des Hydrazids ausschied. Die Krystallmasse wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet:

0,1916 g Subst. gaben 0,3879 g CO_2 und 0,1297 g H_2O.

0,2065 g Subst. gaben bei 20° und 756 mm Druck 15,2 ccm Stickstoff.

	Theorie	Versuch
C_{15}	= 180 = 54,88 %	55,21 %
H_{24}	= 24 = 7,32 %	7,52 %
O_6	= 96 = 29,27 %	—
N_2	= 28 = 8,53 %	8,38 %.

Kleine, weisse, glänzende Blättchen, welche bei 202° unter starker Gasentwickelung zu einer gelben

Flüssigkeit schmelzen. An der Luft unverändert haltbar. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem ziemlich leicht; in Alkohol nahezu unlöslich, in Aether unlöslich.

Rhamnosecarbonsäure-ψ-cumylhydrazid

$C_7H_{13}O_6[N_2H_2 . C_6H_2(CH_3)_3]$.

3 g Base, 3 g Essigsäure (80%), 3 g rhamnosecarbonsaures Baryum werden mit 30 g Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 20 Minuten beginnt die Abscheidung einer gelben, körnigen Krystallmasse. Nach anderthalbstündigem Erwärmen lässt man abkühlen, filtrirt die abgeschiedene Krystallmasse ab und erwärmt die Mutterlauge weitere 2 Stunden, wodurch eine weitere ansehnliche Menge des Körpers erhalten wurde.

Mit kaltem Wasser und Alkohol ausgewaschen und aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, erhält man den Körper als eine äusserst voluminöse Masse schneeweisser Nädelchen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2036 g Subst. gaben 0,4186 g CO_2 und 0,1437 g H_2O.

0,278 g Subst. gaben bei 29° und 768 mm Druck 20 ccm Stickstoff.

	Theorie	Versuch
C_{16}	= 192 = 56,14 %	56,07 %
H_{26}	= 26 = 7,60 %	7,84 %
O_6	= 96 = 28,07 %	—
N_2	= 28 = 8,19 %	7,94 %.

Färbt sich bei 210° braun und schmilzt bei 219 bis 220° unter starker Gasentwickelung zu einer braunrothen Flüssigkeit. In Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Etwas löslicher in heissem, verdünnten Alkohol; krystallisirt daraus in sehr voluminöser Form.

Einwirkung auf Ketone.

Von den hierbei untersuchten Verbindungen des ψ-Cumylhydrazins mit Aceton, Atetophenon und Benzophenon scheint die Beständigkeit der entstehenden Körper von der Anwesenheit von Phenylgruppen abzuhängen. Das Aceton-ψ-Cumylhydrazin ist sehr unbeständig, das Acetophenon-ψ-Cumylhydrazin hält sich entschieden länger, während das Benzophenon-ψ-Cumylhydrazin beim Liegen an der Luft sich nicht ändert. Von den entsprechenden Verbindungen des Phenylhydrazins bildet das Acetonphenylhydrazon ein Oel. In Bezug auf Entstehung und Haltbarkeit zeigte sich zwischen den Derivaten beider Basen kein merklicher Unterschied.

Aceton-ψ-cumylhydrazon

$C_3H_6[N_2HC_6H_2(CH_3)_3]$.

3 g Base wurden im überschüssigen Aceton gelöst, wobei klare Lösung stattfindet.

Nach 2—3 Minuten erstarrt die Flüssigkeit unter schwacher Wärmeentwickelung zu einer gelben Krystallmasse. Der leichten Zersetzbarkeit des Körpers halber verdampft man das überschüssige Aceton im

Vacuum und erhält so eine gelblich weisse Krystallmasse. Mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus Aether umkrystallisirt, erhält man den Körper in Form von schönen, weissen Nadeln. Er zeichnet sich durch Zersetzlichkeit aus; schon beim gelinden Erwärmen in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade scheidet sich eine dunkle Schmiere ab. Die reine Substanz verharzt vollständig an der Luft unter schwacher Wärmeentwickelung nach Verlauf einer halben Stunde.

Zur Analyse wurde sie mit absolutem Alkohol gewaschen, aus absolutem Aether umkrystallisirt, zwischen Fliesspapier gut abgepresst und dann 10 Minuten über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Da es nicht möglich war, den Körper im vollkommen reinen Zustande zu erhalten, so ergab auch die Elementaranalyse nur annähernd stimmende Zahlen:

0,1905 g Subst. lieferten 0,5255 g CO_2 und 0,1562 g H_2O.

I. 0,156 g Subst. gaben bei 21° und 757 mm Druck 19,05 ccm Stickstoff.

II. 0,1847 g Subst. gaben bei 26° und 763 mm Druck 23,6 ccm Stickstoff.

	Theorie	Versuch
C_{12}	= 144 = 75,79%	75,23%
H_{18}	= 18 = 9,47%	9,11%
N_2	= 28 = 14,74%	I 13,84%
		II 14,23%.

Weisse Nadeln, welche bei 104—106° zu einer klaren, rothen Flüssigkeit schmelzen. In Wasser un-

löslich; in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich; etwas schwerer in Ligroin.

Acetophenon-ψ-cumylhydrazin

$C_3 H_8 [N_2 HC_6 H_2 (CH_3)_3]$.

3 g Acetophenon werden mit einem geringen Ueberschuss der in Essigsäure und wenig Wasser gelösten Base zusammengebracht und zur Förderung der Reaction kurze Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei sich das Acetophenon-ψ-Cumylhydrazin als gelblich gefärbte Krystallmasse ausscheidet. Die gleiche Verbindung scheidet sich direct in Krystallen ab, wenn man die Base in viel überschüssigem Acetophenon löst.

Nach dem Erkalten wurde die Krystallmasse mit Wasser und wenig kaltem Alkohol ausgewaschen und unter Zusatz von wenig Thierkohle aus 60% Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Analyse wurde der Körper im Vacuum getrocknet:

0,2008 g Subst. gaben 0,595 g CO_2 und 0,1452 g H_2O.

0,1734 g Subst. lieferten bei 28° und 764 mm Druck 17,8 ccm Stickstoff.

	Theorie	Versuch
C_{17}	= 204 = 80,95%	80,81%
H_{20}	= 20 = 7,94%	8,03%
N_2	= 28 = 11,11%	11,33%.

Feine, weisse, schwach gelbliche Nadeln, welche bei 144° unter Gasentwickelung zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Beim längeren Liegen an der

Luft tritt Zersetzung ein. In Wasser unlöslich, in Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, in Alkohol, Aether und Ligroin löslich.

Benzophenon-*m*-cumylhydrazon

$C_{13}H_{10}[N_2HC_6H_2(CH_3)_3]$.

3 g Benzophenon und 3 g Base wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf einer halben Stunde war noch keine Reaction eingetreten. Nach Zusatz von wenig Eisessig erstarrt die alkoholische Lösung beim Entfernen vom Wasserbade zu einer gelben Krystallmasse. Mit wenig Wasser und verdünntem, kalten Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol unter Zusatz von wenig Thierkohle umkrystallisirt, bildet der Körper lange, prächtige, gelbe Nadeln. Zur Analyse wurde der Körper im Vacuum getrocknet. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,248 g Subst. gaben 0,763 g CO_2 u. 0,1592 g H_2O.

0,2017 g Subst. gaben bei 17° und 758 mm Druck 15,2 ccm Stickstoff.

	Theorie	Versuch
C_{22}	= 264 = 84,08%	83,91%
H_{22}	= 22 = 7,00%	7,13%
N_2	= 28 = 8,92%	8,71%.

Der Körper schmilzt bei 121—122° glatt zu einer hellgelben Flüssigkeit. An der Luft hält er sich unverändert. In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich; auch in Ligroin, Aether und Benzol.

Einwirkung auf Aldehyde.

Auf Aldehyde wirkt das ψ-Cumylhydrazin, so weit hier untersucht wurde, weniger heftig als Phenylhydrazin. In Bezug auf Haltbarkeit an der Luft unterscheiden sich die Derivate beider Basen nicht. Das ψ-Cumylhydrazinglyoxal konnte nicht erhalten werden, während die entsprechende Verbindung mit Aethylphenylhydrazin leicht darstellbar ist und in feinen gelben Nadeln krystallisirt.

Acetaldehyd-ψ-cumylhydrazon

$CH_3 . CH [N_2 HC_6 H_2 (CH_3)_3]$.

Im überschüssigen Aldehyd löst sich das Hydrazin auf unter lebhafter Reaction und schwacher Wärmeentwickelung. Gleichzeitig tritt eine Trübung auf, welche durch die Ausscheidung von Wasser verursacht wird. Die Lösung färbt sich bald röthlich und scheidet ein dickes, rothes Oel aus, welches, auf Eis abgekühlt, zu einer Krystallmasse von schönen, röthlichen Nadeln erstarrt. Mehrere Versuche, den Körper in analysenreiner Form zu erhalten, scheiterten an der leichten Zersetzbarkeit desselben.

Benzyliden-ψ-cumylhydrazin

$C_6 H_5 CH [N_2 HC_6 H_2 (CH_3)_3]$.

Zu einer Lösung von 3 g Base, gelöst in Essigsäure und wenig Alkohol, fügt man 3 g Benzaldehyd. Das Gemisch erstarrt bald zu einer gelblich-weissen, klumpigen Krystallmasse. Die Reduction unterstützt

man durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach sechsstündigem Stehen wurde die Krystallmasse mit Wasser und wenig verdünntem Alkohol ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Aus absolutem Alkohol in nicht zu verdünnter Lösung erhält man den Körper in prachtvollen, langen weissen Nadeln.

Zur Analyse wurde derselbe aus Ligroin umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet. Beim Trocknen im Luftbad findet schon bei 50—55° Zersetzung statt.

0,2458 g Subst. lieferten 0,725 g CO_2 u. 0,1655 g H_2O.

0,2597 g Subst. gaben bei 18° und 764 mm Druck 26 ccm Stickstoff.

	Theorie	Versuch.
C_{16}	= 192 = 80,67 %	80,44 %
H_{18}	= 18 = 7,56 %	7,48 %
N_2	= 28 = 11,77 %	11,63 %.

Schmilzt bei 119—120°. In Wasser unlöslich; in Alkohol, Aether und Ligroin leicht löslich. Beim Liegen an der Luft färbt er sich nach 24 Stunden etwas röthlich und verwandelt sich nach und nach in eine rothe Schmiere. Im Vacuum dagegen aufbewahrt, hält er sich viel länger.

Indole.

Zur Darstellung von Indolderivaten eignet sich das ψ-Cumylhydrazin bei weitem weniger als das Phenylhydrazin. Die Indolderivate des Aceton- und Acetophenonphenylhydrazins entstehen beim Schmel-

zen mit Chlorzink in reichlicher Menge und sind leicht zu reinigen, während dies bei den entsprechenden Ketonderivaten des ψ-Cumylhydrazins keineswegs der Fall ist.

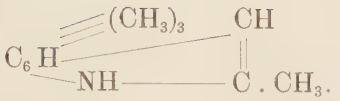
Indolderivat aus Aceton-ψ-cumylhydrazin.

15 g Aceton-ψ-Cumylhydrazon wurden nach der bereits oben beschriebenen Methode dargestellt, durch Abpressen zwischen Fliesspapier möglichst getrocknet und im Mörser mit der fünffachen Menge gut getrockneten Chlorzinks vermischt. Um eine möglichst innige Mischung zu erzielen, wird das Gemisch im zugedeckten Gefäss eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine dicke, zähe, braune Masse entsteht. Man bringt hierauf das Gefäss in ein bei 180° gehaltenes Oelbad. Nach ungefähr 4 bis 5 Minuten färben sich die Ränder des Gemisches schwarz und blähen sich auf. Entfernt man jetzt dasselbe vom Oelbad, so vollzieht sich die Reaction ohne weitere Wärmezufuhr von selbst unter Schwärzung und lebhafter Aufblähung der Masse.

Nach dem Abkühlen wurde zur Entfernung des überschüssigen Chlorzinks längere Zeit mit der vielfachen Menge Wasser und wenig verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich an der Oberfläche eine dickflüssige, ölige Masse ansammelte. Um hieraus das Indol zu gewinnen, wurde dieselbe der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Bei den ersten Versuchen, bei denen die oben angegebenen Bedingungen genau innegehalten

wurden, ging hierbei ein gelbes Oel über, welches in der Vorlage nur zum Theil erstarrte und beim Stehen sich dunkelroth färbte. Es ist dies Oel daher wahrscheinlich ein Gemisch von dem Indolderivat mit zersetztem, nicht in Reaction getretenen Aceton-ψ-Cumylhydrazon. Bei den späteren Versuchen jedoch, wobei etwas länger im Oelbad erhitzt wurde, ging beim Destilliren ein weisser, schwach gelblich gefärbter, krystallinischer Körper über, der sich zum Theil in der Kühlröhre ausschied, zum grössten Theil aber in der Vorlage in Gestalt von schwammigen Aggregaten äusserst feiner Nädelchen ansammelte.

Da die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig liess, wurde der Versuch gemacht, durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf bessere Resultate zu erzielen, jedoch ohne Erfolg. Nach der Destillation mit Wasserdämpfen stellte die Schmelze beim Erkalten eine feste, spröde, glänzende Masse dar. Nach dem Zerreiben mit Aether und Filtriren erhielt man eine dunkelrothe, stark blau fluorescirende Lösung, welche beim Verdunsten des Aethers ein dunkles Oel zurückliess, das nicht näher untersucht wurde. Der in der Vorlage befindliche krystallinische Körper wurde von der Flüssigkeit abfiltrirt und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt. Auf diese Weise erhält man ihn in schönen, weissen Nadeln; löst man in Aether und lässt die ätherische Lösung langsam an der Luft verdunsten, so bilden sich grosse, prächtige Prismen. Der Körper besitzt die Formel:



Zur Analyse wurde er aus Ligroin zweimal umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,2082 g Subst. gaben 0,6345 g CO_2 u. 0,1655 g H_2O.

0,217 g Subst. gaben bei 763 mm Druck und 25° 15,3 ccm Stickstoff.

	Theorie	Versuch
C_{12} = 144 =	83,24 %	83,11 %
H_{15} = 15 =	8,67 %	8,83 %
N = 14 =	8,09 %	7,89 %.

Weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 85°, die sich beim Liegen an der Luft allmählich unter Violettfärbung zersetzen. In heissem Wasser wenig löslich, in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich; etwas schwerer in Ligroin. Einem in concentrirte Salzsäure getauchten Fichtenspahn giebt der Körper eine prächtige, kirschrothe Färbung. Das Indolderivat besitzt schwach basische Eigenschaften; zur näheren Charakterisirung desselben wurden einige Salze dargestellt.

Pikrat

$C_{12}H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Bringt man berechnete Mengen Pikrinsäure und Indol in concentrirter Benzollösung zusammen, so erstarrt die Lösung sofort zu einer dunkelrothen Krystallmasse. Dieselbe wurde filtrirt, mit wenig kaltem

Benzol gewaschen und bei 100° getrocknet. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,201 g Subst. gaben bei 756 mm Druck und 24° 25,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden
$C_{18} H_{18} O_7 N_4$	
N = 13,93 %	N = 14,15 %.

Rothe Nadeln, welche bei 165° zu einer braunschwarzen Flüssigkeit schmelzen. In Benzol leicht löslich.

Hydrochlorat

$C_{12} H_{15} N \cdot H Cl$.

Trägt man das Indol in verdünnte Salzsäure hinein, so findet klare Lösung statt. Nach einigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse von langen, feinen, weissen Nadeln, die beim Stehen an der Luft oder beim Erwärmen sich unter Violettfärbung zersetzen. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit wenig Salzsäure wurde der Körper im Vacuum getrocknet, und davon eine Chlorbestimmung gemacht: 0,1457 g Subst. gaben 0,097 Ag Cl.

Berechnet für	Gefunden
$C_{12} H_5 N . H Cl$	
Cl = 16,94 %	Cl = 16,47 %.

Lange, weisse Nadeln, die bei 134—135° unter Zersetzung schmelzen; sehr unbeständig: werden schon durch kaltes Wasser in Säure und Indol gespalten.

Sulfat

$(C_{12}H_{15}N)_2 . H_2SO_4$

bildet sich beim Eintragen des Indols in verdünnte Schwefelsäure genau so, wie das oben beschriebene salzsaure Salz. Lange, weisse Nadeln, die sich beim Stehen an der Luft violett färben. Wird ebenfalls durch Wasser zersetzt.

Mit verdünnter Salpetersäure zusammengebracht zersetzt sich das Indol unter Bildung einer dunklen, schmierigen Masse und Ausscheidung eines violett gefärbten Oels.

Indolderivat aus Acetophenon-ψ-cumylhydrazin.

5 g Acetophenon-ψ-Cumylhydrazon wurden mit der fünffachen Menge trocknen Chlorzinks innig gemischt und nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade in ein bei 180° gehaltenes Oelbad gebracht. Nach eingetretener Reaction wurde das Gemisch vom Oelbad entfernt und mit der fünffachen Menge Wasser, dem etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt war, so lange erwärmt, bis das überschüssige Zinkchlorid in Lösung ging. Hierbei sammelte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine schwarze, weiche, beim Erkalten spröde werdende Masse an. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen gingen geringe Mengen eines nach Acetophenon riechenden Oeles über; das wässerige Destillat ertheilte einem mit concentrirter Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn keine Färbung.

Die Masse wurde jetzt mit Aether zerrieben, von den unlöslichen Bestandtheilen durch Filtration getrennt, und die ätherische Lösung verdunstet, wobei ein dickes, schwarzes Oel zurückblieb, welches die Fichtenspahnreaction nicht zeigte, jedoch mit Pikrinsäure eine rothe Nadeln enthaltende Masse gab.

Zur Reinigung dieses Oeles wurde dasselbe nochmals in Aether gelöst, mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, verdunstet, und das zurückbleibende Oel in Benzol gelöst. Beim Versetzen mit einer concentrirten Lösung von Pikrinsäure in Benzol erstarrte das Gemisch zu einer unreinen Masse rother Nädelchen. Aus Mangel an Material konnte die Untersuchung nicht weiter fortgesetzt werden.

Aus den oben beschriebenen Untersuchungen geht hervor, dass die Derivate des ψ-Cumylhydrazins mit denen des Phenylhydrazins grosse Aehnlichkeit besitzen, aber zur Charakterisirung der Zuckerarten vor den letzteren keine wesentlichen Vorzüge besitzen, da sie in Betreff ihrer Löslichkeitsverhältnisse und ihrer Schmelzpunkte nicht charakteristischer sind, als die Derivate des Phenylhydrazins. Insbesondere steht ihre meist geringe Krystallisationsfähigkeit ihrer Anwendung entgegen. Zieht man ferner die relativ schwerere Zugänglichkeit und die leichte Zersetzlichkeit der Base in Betracht, so wird man von ihrer Anwendung als Reagens auf Zuckerarten absehen müssen.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1892/93 im ersten chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin begonnen und ebendaselbst im Sommersemester 1893 vollendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Emil Fischer, für die liebenswürdige Theilnahme und das ausserordentliche Wohlwollen, das er mir stets auch bei der Anfertigung dieser Arbeit hat zu Theil werden lassen, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Der Isomorphismus ist zur Bestimmung des Atomgewichtes nicht geeignet.

II.

Der Traubenzucker hat eine Aldehydgruppe und nicht die von Tollens vorgeschlagene Formel.

III.

Die Clausius'sche Theorie giebt die beste Erklärung für die elektrolytischen Processe.

Vita.

Natus sum, Fridericus Rose, in urbe Gateshead-on-Tyne die XV mensis Novembris anno MDCCCLXVII, patre Conrado, matre Jane e gente Browne, quos adhuc deus benignus mihi servavit.

Fidei addictus sum evangelicae. Primordiis litterarum imbutus inter discipulos scholae, quae „Royal Grammar School Newcastle-on-Tyne“ appellatur receptus ibique maturitatis testimonium adeptus sum. Deinde per sex semestria in polytechnico Caroloruhensi et per quinque annos in universitate Fridericо-Guilelma Berolinensi studiis me dedidi chemicis, physicis, mineralogicis, philosophicis.

Scholis interfui virorum illustrissimorum in polytechnico Caroloruhensi: Birnbaum (†), Bunte, Engler, Hertz (†), Just, Kast, Kelbe, Knop, Richard.

Berolini: Fischer, Gabriel, de Helmholtz, de Hofmann (†), Kundt, Lasson, Paulsen, Reissert, Tiemann.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum: Birnbaum (†), Bunte, Engler, Fischer, de Hofmann (†), Tiemann; physicis experimentis in laboratorio doctissimi professoris Kundt interfui.

Praeterea praestantissimo duce de Helmholtz in laboratorio instituti quod inscribitur „Physikalisch-Technische Reichsanstalt“ explorationes chemicas et physicas feci.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.